

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年11月6日(06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/091183 A1

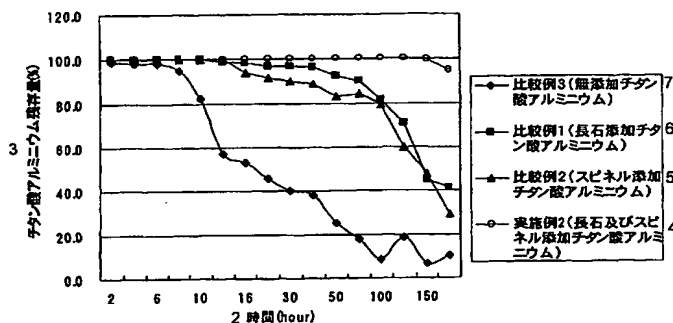
- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/478 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04813 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 横尾 俊信
(22) 国際出願日: 2003年4月16日(16.04.2003) (YOKO, Toshinobu) [JP/JP]; 〒611-0013 京都府 宇治市
(25) 国際出願の言語: 日本語 莒道門ノ前31-1 パデション三室戸120号 Kyoto
(26) 国際公開の言語: 日本語 (JP). 高橋 雅英 (TAKAHASHI, Masahide) [JP/JP]; 〒
(30) 優先権データ: 特願2002-126553 2002年4月26日(26.04.2002) JP 611-0011 京都府 宇治市 五ヶ庄官有地 京大職員宿舎
(71) 出願人 および 1棟113号 Kyoto (JP).
(72) 発明者: 福田 勉 (FUKUDA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒 541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町1-7-1 北浜
675-1213 兵庫県 加古川市 上荘町国包785-1 T N Kビル Osaka (JP).
Hyogo (JP). 福田 匡洋 (FUKUDA, Masahiro) [JP/JP];
(81) 指定国(国内): CA, CN, KR, US.
〒611-0041 京都府 宇治市 横島町目川52番地
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY,
朝日プラザ向島南105号 Kyoto (JP). 福田 匡晃
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
(FUKUDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒675-1213 兵庫県 加古
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
川市 上荘町国包785-1 Hyogo (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALUMINUM TITANATE SINTERED COMPACT

(54) 発明の名称: チタン酸アルミニウム焼結体の製造方法

1 分解試験結果(1000℃保持の場合)



- 1...RESULTS OF DECOMPOSITION TEST (HOLDING AT 1000°C)
2...TIME (HOUR)
3...RESIDUAL AMOUNT OF ALUMINUM TITANATE (%)
4...EXAMPLE 2 (ALUMINUM TITANATE ADDED WITH FELDSPAR AND SPINEL)
5...COMPARATIVE EXAMPLE 2 (ALUMINUM TITANATE ADDED WITH SPINEL)
6...COMPARATIVE EXAMPLE 1 (ALUMINUM TITANATE ADDED WITH FELDSPAR)
7...COMPARATIVE EXAMPLE 3 (ALUMINUM TITANATE ALONE)

(57) Abstract: A raw material composition for an aluminum titanate sintered compact, characterized in that it comprises (1) 100 parts by weight of a mixture comprising 40 to 50 mole % of TiO_2 and 60 to 50 mole % of Al_2O_3 , and (2) 1 to 10 parts by weight of alkali feldspar represented by the chemical formula: $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) and 1 to 10 parts by weight of at least one Mg-containing component selected from the group consisting of an oxide containing Mg and having a spinel type structure, MgCO_3 and MgO ; and a method for producing aluminum titanate sintered compact, characterized in that it comprises firing moldings formed from the raw material composition at 1300 to 1700°C. The method allows the production of an aluminum titanate sintered compact which exhibits enhanced mechanical strength and can be used stably also at a high temperature, while retaining a small thermal expansion coefficient and good corrosion resistance being inherent in an aluminum titanate sintered compact itself.

[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、(i) TiO_2 40～50モル%と Al_2O_3 60～50モル%からなる混合物を100重量部、(ii) 化学式: $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) で表されるアルカリ長石を1～10重量部、並びに(ii) Mgを含むスピネル型構造の酸化物、 MgCO_3 及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種のMg含有成分を1～10重量、含有することを特徴とするチタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物、並びに該原料組成物から形成された成形体を、1300～1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム焼結体の製造方法を提供するものである。本発明によれば、熱膨張係数が小さく耐食性が良好であるという本来の特性を維持しつつ、高い機械的強度を有し、且つ高温下においても安定に使用可能なチタン酸アルミニウム焼結体を得ることができる。

明 細 書

チタン酸アルミニウム焼結体の製造方法

技 術 分 野

本発明は、チタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物、チタン酸アルミニウム
5 焼結体の製造方法、及びチタン酸アルミニウム焼結体に関する。

背 景 技 術

チタン酸アルミニウム焼結体は、熱膨張係数が小さく、耐食性に優れた焼結体
であり、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銑鉄などの熔湯用の容器、
取り鍋、トコなどの材料として使用した場合に、耐スラグ湿潤性、耐食性、耐ス
10 ポーリング性等について優れた特性を発揮する耐熱材料として知られている。し
かしながら、チタン酸アルミニウム焼結体は、焼結体を構成する結晶粒に熱膨張
係数の異方性があるために、加熱、冷却に伴って結晶粒子界面に応力によるズレ
が生じ易く、微少クラックや空隙が進行して、機械的強度が低下し易いという欠
点がある。

15 このため、従来のチタン酸アルミニウム焼結体は、強度が不十分であり、特に、
高温下において負荷がかかる用途に用いる場合には、十分な耐用性を発揮するこ
とができない。

また、チタン酸アルミニウムは、 1280°C 以下では不安定であり、 $800\sim$
 1280°C 程度の温度域で使用すると TiO_2 と Al_2O_3 に分解し易く、この
20 温度域では継続使用することが難しい。

チタン酸アルミニウムの焼結性を向上させて熱分解を抑制するために、二酸化
珪素等の添加剤を原料に加えて焼成することが行われている。しかしながら、こ
の場合には、得られる焼結体の耐火度が低下し易く、 1400°C 程度以上の高温
で使用可能な耐火度と機械的強度を併せ持ったチタン酸アルミニウム焼結体を得
25 ることはできない。

発明の開示

本発明の主な目的は、熱膨張係数が小さく耐食性が良好であるというチタン酸
アルミニウム焼結体の本来の特性を維持しつつ、機械的強度を実用レベルまで向
上させ、且つ高温下においても安定に使用可能とした新規なチタン酸アルミニウ

ム焼結体を提供することである。

本発明者は、上記した如き課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、二酸化チタンとアルミナからなる原料粉末を焼結させてチタン酸アルミニウム焼結体を得る際に、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、 $MgCO_3$ 及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分と、特定のアルカリ長石を原料粉末中に存在させることによって、Mgを含む成分とアルカリ長石とが相乗的に作用して、チタン酸アルミニウムが本来有する低熱膨張性を損なうことなく、機械的強度が大きく向上し、同時に熱分解耐性も向上して非常に高い耐火度を有するチタン酸アルミニウム焼結体が見出され、ここに本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記のチタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物、チタン酸アルミニウム焼結体の製造方法、及びチタン酸アルミニウム焼結体を提供するものである。

1.

(i) TiO_2 40～50モル%と Al_2O_3 60～50モル%からなる混合物
100重量部、

(ii) 化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$ ($0 \leq x \leq 1$) で表されるアルカリ長石 1～10重量部、並びに

(iii) Mgを含むスピネル型構造の酸化物、 $MgCO_3$ 及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種のMg含有成分 1～10重量部

を含有することを特徴とするチタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物。

2. アルカリ長石が、化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$ において、 $0.1 \leq x \leq 1$ の範囲の組成を有するものである上記項1に記載のチタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物。

3. アルカリ長石中のSiと、Mg含有成分に含まれるMgとの割合が、 Si/Mg (モル比) = 0.9～1.1である上記項1又は2に記載のチタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物。

4.

(i) TiO_2 40～50モル%と Al_2O_3 60～50モル%からなる混合物
100重量部、

(ii) 化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) で表されるアルカリ長石 1～10 重量部、並びに

(iii) Mg を含むスピネル型構造の酸化物、 MgCO_3 及び MgO からなる群から選ばれた少なくとも一種の Mg 含有成分 1～10 重量部

5 含有するチタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物から形成された成形体を、
1300～1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム焼結体の製造方法。

5. 上記項4の方法で得られるチタン酸アルミニウム焼結体。

10 本発明のチタン酸アルミニウム焼結体の製造方法は、 TiO_2 と Al_2O_3 を含む混合物に、化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) で表されるアルカリ長石、並びに Mg を含むスピネル型構造の酸化物、 MgCO_3 及び MgO からなる群から選ばれた少なくとも一種の Mg 含有成分を添加した組成物を原料として用い、これから形成された成形体を、1300～1700℃で焼成
15 する方法である。

原料として用いる TiO_2 及び Al_2O_3 としては、焼成によりチタン酸アルミニウムを合成できる成分であれば特に限定はなく、通常、アルミナセラミックス、チタニアセラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックス等の各種セラミックスの原料として用いられているものの内から適宜選択して用いればよい。

20 TiO_2 と Al_2O_3 は、 TiO_2 40～50モル%と Al_2O_3 60～50モル%の割合で用いればよく、 TiO_2 45～50モル%と Al_2O_3 55～50モル%の割合で用いることが好ましい。特に、上記した配合割合の範囲内において、 TiO_2 に対する Al_2O_3 のモル比を1以上とすることによって、液相の共存を防ぐことが可能になる。

25 添加剤として用いるアルカリ長石は化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ で表されるものであり、式中 x は、 $0 \leq x \leq 1$ である。特に、上記した化学式において、 $0.1 \leq x \leq 1$ の範囲が好ましく、 $0.15 \leq x \leq 0.85$ の範囲がより好ましい。この様な範囲の x 値を有するアルカリ長石は、融点が低く、チタン酸アルミニウムの焼結促進に特に有効である。

アルカリ長石の使用量は、 TiO_2 と Al_2O_3 の合計量100重量部に対して、1～10重量部程度とすればよく、3～4重量部程度とすることが好ましい。

本発明では、Mgを含むスピネル型構造を有する酸化物、 MgCO_3 及びMgOについては、いずれか一種のみを用いても良く、或いは、二種以上を混合して用いても良い。これらの内で、Mgを含むスピネル型構造を有する酸化物としては、例えば、 MgAl_2O_4 、 MgTi_2O_4 などを用いることができる。この様なスピネル型構造を有する酸化物としては、天然鉱物を用いても良く、或いは、MgOと Al_2O_3 を含む原料、MgOと TiO_2 含む原料等を焼成して得たスピネル型酸化物を用いてもよい。また、異なる種類のスピネル型構造を有する酸化物を二種以上混合して用いても良い。

Mgを含むスピネル型構造の酸化物、 MgCO_3 及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種のMg含有成分の使用量は、 TiO_2 と Al_2O_3 の合計量100重量部に対して、1～10重量部程度とすればよく、3～6重量部程度とすることが好ましい。

また、本発明方法では、アルカリ長石中のSiと、Mg含有成分に含まれるMgとの割合は、 Si/Mg （モル比）が0.9～1.1程度の範囲内であることが好ましく、0.95～1.05程度の範囲内であることがより好ましい。

本発明の方法によれば、 TiO_2 と Al_2O_3 を含む混合物に、上記したMg含有成分と、アルカリ長石を添加剤として配合し、この混合物を所定の形状に成形し、焼成することによって、機械的強度が大きく、熱分解耐性も良好な耐火性に優れたチタン酸アルミニウム焼結体を得ることができる。

本発明方法によって機械的強度と熱分解耐性がともに良好な焼結体を得られる理由については、明確ではないが次の様に推測される。

即ち、焼成によってチタン酸アルミニウムが形成される際に、アルカリ長石中のSiが結晶格子に固溶してAlと置換する。SiはAlよりイオン半径が小さいために周囲の酸素原子との結合距離が短くなり、格子定数は、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて小さい値となる。その結果、得られる焼結体は、結晶構造が安定化して、機械的強度が向上し、更に、非常に高い熱的安定性を示すものとなって耐火度が大きく向上するものと考えられる。

一方、添加剤としてMg含有成分を用いることによって、緻密な焼結体を得ることができ、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて非常に高い機械的強度を有する焼結体を形成できる。

本発明方法では、このような作用を有するアルカリ長石とMg含有成分を添加剤として同時に用いることによって、アルカリ長石に含まれるSiと、Mg含有成分に含まれるMgが、チタン酸アルミニウム中において、主としてAlのサイトを置換すると予想される。これらの元素を単独で添加した場合には、本来三価で電荷のバランスが保たれているAlのサイトに、二価(Mg)あるいは四価(Si)の元素が置換することになり、焼結体は電荷のバランスを保つために、Mgを添加した場合には、酸素が系外へと放出されて酸素欠損を生じて電荷のバランスを保ち、Siを添加した場合には、Siは四価であるために、本来四価のTiが三価に還元されることにより電荷のバランスをとるものと考えられる。本発明では、MgはAlと比べて電荷が1小さく、SiはAlと比べて電荷が1大きいために、アルカリ長石とMg含有成分を同時に加えることによって電荷のバランスをとることができ、他の焼成体構成元素に影響を及ぼすことなく、固溶することができるものと考えられる。特に、この場合、両者の割合が等モル数に近い場合には、単独で添加した場合と比べて、より安定に添加物が存在できると考えられる。これらの理由により、両者が相乗的に作用して、単独で用いた場合と比べて強度が大きく向上し、チタン酸アルミニウムが本来有する低熱膨張性を損なうことなく、実用的レベルを超える高い機械的強度を有するものとなり、同時に熱分解耐性も向上して非常に高い耐火度を有するチタン酸アルミニウム焼結体が形成されるものと思われる。

TiO₂、Al₂O₃、アルカリ長石、並びにMg含有成分を含む原料混合物は、十分に混合し、適当な粒径に粉砕した後、所定の形状に成形すれば良い。

原料混合物の混合・粉砕方法については、特に限定的ではなく常法に従えば良く、例えば、ボールミル、媒体攪拌ミル等を用いて混合・粉砕を行えばよい。

原料混合物の粉砕の程度については特に限定はないが、通常、1 μm程度以下に粉砕すればよく、二次粒子が形成されないようにすれば、できるだけ小さい粒径まで粉砕することが好ましい。

原料混合物には、更に、必要に応じて、成形助剤を配合することができる。成形助剤としては、成形方法に応じて、従来から使用されている公知の成分を用いればよい。

5 この様な成形助剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、マイクロワックスエマルジョン、カルボキシメチルセルロース等のバインダー、ステアリン酸エマルジョン等の離型剤、*n*-オクチルアルコール、オクチルフェノキシエタノール等の消泡剤、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の解膠剤等を用いることができる。

10 成形助剤の使用量についても特に限定的ではなく、成形方法に応じて従来と同様の配合量範囲から適宜選択すればよい。例えば、鋳込み成形用の成形助剤としては、 TiO_2 及び Al_2O_3 の合計量100重量部に対して、バインダーを0.2～0.6重量部程度、解膠剤0.5～1.5重量部程度、離型剤（固形分量）を0.2～0.7重量部程度、消泡剤を0.5～1.5重量部程度用いることができる。

15 原料混合物の成形方法についても特に限定はなく、例えば、プレス成形、シート成形、鋳込み成形、押し出し成形、射出成形、CIP成形等の公知の成形方法を適宜採用すればよい。

焼成温度については、1300～1700℃程度、好ましくは1350～1450℃程度とすればよい。

20 焼成雰囲気については特に限定はなく、通常採用されている大気中等の含酸素雰囲気、還元雰囲気、不活性雰囲気の何れでも良い。

焼成時間については特に限定はなく、成形体の形状などに応じて、十分に焼結が進行するまで焼成すれば良く、通常は、上記した温度範囲に1～10時間程度維持すればよい。焼成の際の昇温速度及び降温速度についても、特に限定はなく、25 焼結体にクラックが入らないような条件を適宜設定すればよい。

本発明方法によって得られる焼結体は、上記した様な特徴を有するものであり、高い機械的強度と低熱膨張率を兼ね備え、しかも結晶構造が安定化されていることにより、優れた耐分解性を有するものとなり、耐火度についても高い値を示すものとなる。その結果、数百度から1600℃程度の高温下においても、チタン

酸アルミニウムの分解反応が抑制されて安定に使用できる。また、曲げ強度については、従来のチタン酸アルミニウム焼結体と比べて、ほぼ6倍程度の曲げ強度である約90 MPaを上回る非常に高い強度とすることが可能である。また、本発明の方法では、クラックを生じることなく焼結が可能であり、緻密な焼結体と

5 することができ、得られる焼結体は、耐熱衝撃性も良好となる。

本発明方法によって得られる焼結体は、溶融金属に対して極めて優れた非濡れ性及び耐食性を示し、その結果、流動する溶融金属に対してこれまでの材料では全く考えられない程の優れた耐エロージョン性を発揮できる。

本発明のチタン酸アルミニウム焼結体は、上記した優れた特性を利用して、例えば、金属溶解ルツボ、ラドル、トコ等の高融点金属用容器、航空機用ジェットエンジン的高温部用部品、ジェットノズル、各種内燃機関のグロープラグ、シリンダー、ピストンヘッド等の高温部用部品、宇宙船等の外壁用断熱及び遮蔽板等の各種用途に用いることができ、更に、その低膨脹性を利用して、LSI製造工程における印刷加工用の定盤等としても有効に利用できる。

10

以上の通り、本発明の製造方法によって得られるチタン酸アルミニウム焼結体は、チタン酸アルミニウム本来の低膨脹率を維持した上で、高い機械的強度を有し、耐熱衝撃性も良好である。また、該チタン酸アルミニウム焼結体は、耐分解性に優れ、耐火度についても高い値を示し、高温下でも安定に使用できる。

15

図面の簡単な説明

図1は、本発明のチタン酸アルミニウム焼結体について、1000℃の大気中に保持した場合のチタン酸アルミニウム残存率の経時変化を示すグラフである。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

アナターズ型酸化チタン43.9重量% (50モル%) と易焼結 α 型アルミナ56.1重量% (50モル%) からなる混合物100重量部に対して、化学式： $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ で表されるアルカリ長石を4重量部、化学式： MgAl_2O_4 で表されるスピネルを6重量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.25重量部、解膠剤としてジエチルアミンを1重量部、消泡剤とし

25

てポリプロピレングリコール0.5重量部を加え、ボールミルで3時間混合後、120℃の乾燥機で12時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を150メッシュ程度に粉碎し、60MPaの成形圧でプレスして100mm×100mm×10mmの成形体を得た。

- 5 この成形体について、下記の加熱パターン条件によって大気中で焼成した後、放冷してチタン酸アルミニウム焼結体を得た。

(加熱パターン)

- 0-180℃ 6時間
180℃保持 4時間 (水分蒸発)
10 180-340℃ 4時間
340℃保持 4時間 (有機バインダー燃焼)
340-700℃ 4時間
700℃保持 2時間 (残存炭素燃焼)
700-1400℃ 4時間
15 1400℃保持 4時間

得られた焼結体を5mm×5mm×20mmに切り出し、表面研磨を行った後、昇温速度20℃/分の条件で熱膨張係数の測定を行った。結果を下記表1に示す。

表 1

温度 (°C)	熱膨張率 ($\Delta L/L$) %	平均熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/K$)
1 2 6	-0.016	-15.55
2 2 6	-0.029	-14.26
3 2 6	-0.036	-12.13
4 2 6	-0.040	-10.10
5 2 6	-0.039	-7.87
6 2 6	-0.033	-5.47
7 2 6	-0.014	-2.07
8 2 6	0.012	1.55
9 2 6	0.035	3.85

以上の結果から明らかなように、本発明方法によって得られる焼結体は、熱膨張係数が小さく、チタン酸アルミニウム本来の低膨張性を維持したものであることが判る。

実施例 2

実施例 1 と同様の原料を用い、焼成時の加熱パターンを下記の通りとすること以外は、実施例 1 と同様にしてチタン酸アルミニウム焼結体を得た。

(加熱パターン)

0-180℃ 6時間

180℃保持 4時間 (水分蒸発)

180-340℃ 4時間

340℃保持 4時間 (有機バインダー燃焼)

340-700℃ 4時間

700℃保持 2時間 (残存炭素燃焼)

700-1350℃ 4時間

1350℃保持 4時間

得られたチタン酸アルミニウム焼結体を3 mm×4 mm×4 0 mmに切り出し、表面研磨を行った後、3点曲げ強度を測定した。

尚、比較として、スピネルを用いることなくアルカリ長石4重量部のみを添加剤として使用し、それ以外は実施例1と同様の配合の原料と用いて実施例2と同様の条件（焼成温度1 3 5 0℃）で焼成して得た焼結体（比較例1）、アルカリ長石を用いることなくスピネル6重量部のみを添加剤として使用し、それ以外は上記した実施例1と同様の配合の原料と用いて実施例2と同様の条件（焼成温度1 3 5 0℃）で焼成して得た焼結体（比較例2）についても、同様にして3点曲げ強度測定を行った。結果を下記表2に示す。

表 2

試料名	三点曲げ強度 (M P a)
実施例2（長石及びスピネル添加）	8 5 . 7
比較例1（長石添加）	5 6 . 0
比較例2（スピネル添加）	3 0 . 3

以上の結果から明らかなように、アルカリ長石とスピネルを同時に添加して得られた実施例2のチタン酸アルミニウム焼結体は、アルカリ長石とスピネルのいずれか一方のみを添加して得られた比較例1及び比較例2のチタン酸アルミニウム焼結体と比べて、高い機械的強度を有することが判る。

また、実施例2のチタン酸アルミニウム焼結体、アルカリ長石のみを添加して得られた比較例1の焼結体、及びスピネルのみを添加して得られた比較例2の焼結体について、1 0 mm×1 0 mm×1 0 mmに切り出して、1 0 0 0℃の大気中に保持して、チタン酸アルミニウムの残存率の経時変化をX線回折測定により求めた。尚、チタン酸アルミニウムの残存率については、チタン酸アルミニウムが分解してアルミナとルチルを生じるので、ルチルの（1 1 0）（1 0 1）面の回折強度を求め、その面積の和からルチル量を定量することによって算出した。

更に、スピネルとアルカリ長石を添加することなく、それ以外は実施例1と同

様の配合の原料を用い、実施例 1 と同様の条件（焼成温度 1 4 0 0℃）で焼成して得た焼結体についても、同様にしてチタン酸アルミニウムの残存率の経時変化を求めた。以上の結果を図 1 においてグラフとして示す。

図 1 から明らかなように、実施例 2 のチタン酸アルミニウム焼結体は、高温で長時間放置した場合にも TiO_2 と Al_2O_3 とへの分解が生じにくく、優れた熱分解耐性を有するものであることが判る。

請求の範囲

1. (i) TiO_2 40～50モル%と Al_2O_3 60～50モル%からなる混合物100重量部、

(ii) 化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) で表される
5 アルカリ長石1～10重量部、並びに

(iii) Mgを含むスピネル型構造の酸化物、 MgCO_3 及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種のMg含有成分1～10重量部
を含有することを特徴とするチタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物。

2. アルカリ長石が、化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ において、 $0.1 \leq x \leq 1$ の範囲の組成を有するものである請求項1に記載のチタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物。
10

3. アルカリ長石中のSiと、Mg含有成分に含まれるMgとの割合が、 Si/Mg (モル比) = $0.9 \sim 1.1$ である請求項1又は2に記載のチタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物。

4. (i) TiO_2 40～50モル%と Al_2O_3 60～50モル%からなる混合物100重量部、
15

(ii) 化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) で表されるアルカリ長石1～10重量部、並びに

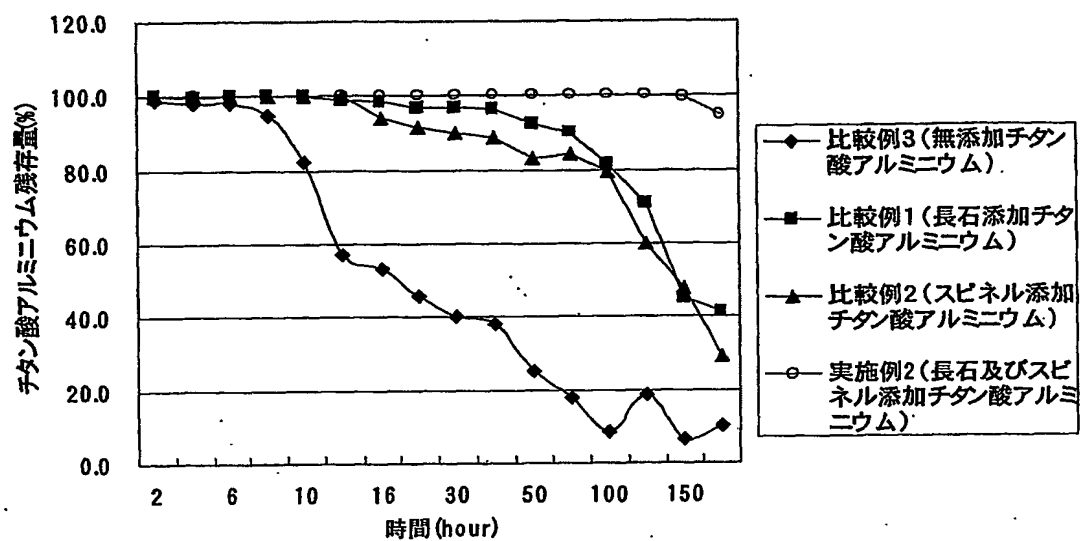
(iii) Mgを含むスピネル型構造の酸化物、 MgCO_3 及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種のMg含有成分1～10重量部
20 を含有するチタン酸アルミニウム焼結体用原料組成物から形成された成形体を、
1300～1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム焼結体の製造方法。

5. 請求項4の方法で得られるチタン酸アルミニウム焼結体。

1 / 1

FIG. 1

分解試験結果(1000℃保持の場合)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/04813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/478

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/478

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 4-280863 A (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), 06 October, 1992 (06.10.92), Full text; all drawings (Family: none)	5 1-4
P, A	US 2003/15829 A1 (Tsutomu FUKUDA), 23 January, 2003 (23.01.03), Full text; all drawings & JP 2002-145659 A Full text; all drawings & WO 02/38519 A1	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 May, 2003 (23.05.03)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2003 (10.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B 35/478

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B 35/478

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 4-280863 A(株式会社いすゞセラミックス研究所) 1992. 10. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	5 1-4
PA	US 2003/15829 A1 (Tsutomu FUKUDA) 2003. 01. 23, 全文, 全図 &JP 2002-145659 A 全文, 全図 &WO 02/38519 A1	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 05. 03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
大橋 賢一



4 T 8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791